

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

Publication number (Unexamined): 63-242969

Date of publication of application: 07.Oct.88

Application number: 62-76570

Date of filing: 30.Mar.87

"SILICON CARBIDE CERAMICS"

What is claimed is:

1. A Silicon carbide ceramics formed with a process where a compound moulding is made of graphite powder with a particle diameter of $5\mu\text{m}$ or less and a phenolic resin,

said compound moulding is heated to form a porous body made of graphite;

then a silicon is sintered to said porous body under inert gas atmosphere,

and characterized by having said porous body with a bulk density from 0.6g/cm^3 to 0.9g/cm^3 .

2. A Silicon carbide ceramics as set forth in claim 1 wherein said graphite powder is replaced by boron nitride with 30 weight% or less of the graphite powder.

3. A Silicon carbide ceramics as set forth in claim 1 wherein said graphite powder is replaced by titanium carbide with 50 weight% or less of the graphite powder.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-242969

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月7日

C 04 B 35/56

1 0 1

W-7158-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 炭化珪素系セラミックス

⑮ 特 願 昭62-76570

⑯ 出 願 昭62(1987)3月30日

⑰ 発 明 者 正 藤 和 男 埼玉県蓮田市東5丁目8番

⑱ 出 願 人 株式会社 利根ボーリ 東京都目黒区目黒1丁目6番17号
ソグ

⑲ 代 理 人 弁理士 鶴沼 辰之 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

炭化珪素系セラミックス

2. 特許請求の範囲

(1) 粒径5 μ m以下のグラファイト粉末とフェノール樹脂とから複合成形体を形成し、該複合成形体を加熱してグラファイトからなる多孔質体を形成し、該多孔質体に珪素を不活性雰囲気中で浸透して形成される炭化珪素系セラミックスにおいて、前記多孔質体の高密度を0.6g/cm³～0.8g/cm³にすることを特徴とする炭化珪素系セラミックス。

(2) グラファイト粉末の30重量%以下の窒化硼を前記グラファイト粉末に置換えることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭化珪素系セラミックス。

(3) グラファイト粉末の50重量%以下の炭化チタンを前記グラファイト粉末に置換えることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭化珪素系セラミックス。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はセラミックスに係わり、特に炭化珪素系セラミックスに関する。

〔従来の技術〕

炭化珪素系セラミックスは、高温構造材料、耐摩耗材料、耐食材料、高熱伝導材料、低熱膨張材料等用に有用なセラミックスである。

炭化珪素系セラミックスは前記材料として極めて優れた特性をもつが、高硬度のため切削加工ができない。これが前記セラミックスの実用化を阻んでいる要因の一つである。

炭化珪素はC+Si→SiCなる反応によって生成するので、C、つまり加工の容易な炭素材料で予め所望の多孔質の炭素成形体を作製し、これにSi、珪素を浸透させ、反応させることにより、前記炭素成形体をSiC、炭化珪素に変換することによって炭化珪素系セラミックス成形体を作製することができれば、工業的に極めて有効な技術となる。

ところが、同様な方法として類似のものがすでに特開昭58-25281号に示す如く出願されている。しかし、この既出願の方法では炭化珪素に変換する量が少く、前記炭化珪素系セラミックスの特性を利用するためには充分ではない。

この炭化珪素系セラミックスでは炭素成形体の気孔率が小さ過ぎるために炭化珪素化に必要な充分量の熔融珪素が浸透できないためである。

その後、これを改良するために特開昭60-251175号公報に示す如く前記炭素成形体を500℃で前後に加熱酸化して軽量多孔化することにより、必要とする充分量の熔融珪素を浸透反応させる方法が提示された。

しかし、この方法では、多孔化に長時間を要するだけでなく、角部や凸部は初期形状の保持が困難であり、又、しばしば不均一な酸化が起こる等、問題があった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

さらに、市販の炭素成形体の中から比較的気孔率の大きいものを選んで、真空中で珪素を浸透反

応させた所、公称気孔率30%のものは相当量の炭化珪素を生成したが、品物は破壊した。同21%以下のものは破壊することなく、形状寸法の変化も殆んどないが、炭化珪素化の量は少く、同25%程度のもは変形したり亀裂が入ったりした。品物が変形、亀裂あるいは破壊するのは、 $C + Si \rightarrow SiC$ の反応に伴う体積膨張により発生する内部の引張応力に品物が耐えられないためであり、炭化珪素化の量が少いのは反応し得る珪素の浸透量が少いためである。

本発明の目的は、炭化珪素系セラミックス成形体に亀裂を生じさせない炭化珪素系セラミックスを提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の目的は、粒径5 μm 以下のグラファイト粉末とフェノール樹脂とから複合成形体を形成し、該複合成形体を加熱してグラファイトからなる多孔質体を形成し、該多孔質体に珪素を不活性雰囲気中で溶浸して形成される炭化珪素系セラミックスにおいて、前記多孔質体の嵩密度を0.6

$g/cm^3 \sim 0.9 g/cm^3$ にすることを特徴とする炭化珪素系セラミックスを提供することにより達成される。

〔作用〕

粒径5 μm 以下のグラファイト粉末とフェノール樹脂とに媒体を加えて混合することにより、グラファイト粉末とフェノール樹脂とが均質に混合される。更に成形されることにより、グラファイトとフェノール樹脂との複合成形体が形成される。

この複合成形体を、有機物の分解温度以上に昇温して焼成することにより、有機物が分解して発生したガスが抜出て多孔質体を形成するとともに、フェノール樹脂の炭化により多量の炭素が多孔質体内に残り、かつ焼成後の結合状態を良くする。

この多孔質体となった炭素成形体に、不活性雰囲気中で熔融珪素を溶浸することにより、珪素と炭素とが反応して炭化珪素が形成される。

この反応により生成する炭化珪素は炭素の約2.4倍に体積膨張するが、前記多孔質体の嵩密度を0.6 $g/cm^3 \sim 0.9 g/cm^3$ にしておくこと

により多孔質体は十分な孔容積を有するので、多孔質体内の炭素が全て炭化珪素に変換されても内圧を発生させず、従って割れを発生させない。

〔実施例〕

本発明の実施例について第1図、第2図、及び第1参考図、第2参考図により説明する。

グラファイト粉末とフェノール樹脂の複合成形体を焼成して多孔質体となった炭素成形体中の全ての炭素が炭化珪素に変換するためには理論的に炭素の2.4倍の重量の珪素を要する。この際、炭化珪素の体積は元の炭素のその約2.4倍に膨張する。今、炭素成形体が破壊することなく、炭化珪素に変換するためには、前記膨張を拘束することによって炭素成形体内部に生ずる引張応力が前記炭素成形体の破壊強度を越えない程度に炭化珪素化の量を制限するか、前記炭素成形体中に前記膨張を吸収するに足る量の空間を微細に分散した状態で、予め前記炭素成形体中に用意することによって、応力の発生を防ぐか、いずれかである。

前記修飾を全て吸収し得る量の空間を単純に気孔率に換算すると、58.3%となる。即ち約60%の気孔率で気孔を微細、均一に分散した炭素成形体を調製することが、本発明を完成させる主たる要因である。多量の気孔を微細、均一に分散させるためには、前記炭素成形体を構成する炭素粒子が微細でかつ均一でなければならず、多孔質で、しかも強固に結合させなければならない。即ち、粒径 $5\mu\text{m}$ 以下のグラファイト粉末90%~30%と成形用フェノール樹脂粉末10%~70%を、例えばメタノールを媒体として攪拌ボールミルで十分に粉砕混合し、要すれば更に他の有機バインダ、例えばポリビニルアルコール溶液の適量を加えて十分に混合し、 $300\text{kg}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $500\text{kg}/\text{cm}^2 \sim 700\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で圧縮成形する。この成形体を初め 40°C 以下でゆっくりと、最終的には 110°C で乾燥したのち 160°C で樹脂を硬化させる。要すれば更に切削加工等を行うして所望の形状のグラファイト/樹脂複合成形体とする。次の

で半乾燥状態とした。これを $600\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で圧縮成形し、 40°C で半日 110°C で1時間乾燥したのち 180°C で硬化した。これを、炭素粉末中に埋めて $0.5^\circ\text{C}/\text{分}$ で、 $400^\circ\text{C} \times 2.5$ 時間加熱することにより焼成し、樹脂分を分解した。炭素粉末中に埋めるのは焼成中の酸化防止と加熱温度均一化のためである。嵩密度は $0.73\text{g}/\text{cm}^3$ であった。重量で3倍量の塊状珪素と共に窒化ボロンコーティングしたカーボン坩堝に入れ蓋をして真空中 $1450 \sim 1500^\circ\text{C}$ で15分間珪素溶浸処理をした。

窒化ボロンコーティングは珪素とカーボン坩堝との反応を防止するために行なわれる。処理後珪素の残留物はなく、炭化珪素セラミックス成形体は完全な形でひび割れも欠損もなく、寸法の変化も殆んどなかった。密度は $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、マイクロビッカース硬さは $H_v 2400 \sim 2600$ 、ショア硬さは $H_s 110$ で、珪素は中心部まで完全に溶浸し、炭化珪素に変換していた。炭化珪素に変換していることはマイクロ硬度計で炭化珪素セラ

ミックス成形体の断面の硬さを計測することにより確認した。本実施例による炭化珪素セラミックスの顕微鏡組織の写真は第1参考図に示した。

炭素の真密度を $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ として計算すると、58.3%の気孔率を有する炭素成形体の嵩密度は $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ である。そこでこの前後の種々の嵩密度を有する炭素成形体を調製して、真空炉により、珪素溶浸処理実験を行ない、第1図の様な結果を得た。即ち、嵩密度 $0.6\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.9\text{g}/\text{cm}^3$ を有する炭素成形体を珪素溶浸処理することにより、遊離炭素あるいは珪素の多寡によって密度 $2.5\text{g}/\text{cm}^3 \sim 3.2\text{g}/\text{cm}^3$ の炭化珪素セラミックスを製造することができる。

以下に、本発明の実施例の詳細について説明する。

第1実施例

平均粒径 $1\mu\text{m}$ のグラファイト粒末10重量部、モールド成形用フェノール樹脂粉末7重量部をステンレススチール製ボールミルで28時間、水を媒体として攪拌混合をした。4%ポリビニルアルコールの適量を加え、十分に混合した後、 60°C

ミックス成形体の断面の硬さを計測することにより確認した。本実施例による炭化珪素セラミックスの顕微鏡組織の写真は第1参考図に示した。

第2実施例

平均粒径 $1\mu\text{m}$ のグラファイト粒末30g、モールド成形用フェノール樹脂粉末20gをステンレススチール製ボールミルに入れ、媒体としてメタノール100mlを加えて45時間混合した。 40°C 以下で乾燥後、その3gを乳鉢にとり、2%ポリビニルアルコール約0.7ccを加えて十分に混合、金型により $800\text{kg}/\text{cm}^2$ の成形圧で $30\text{mm} \times 10\text{mm} \times 6.5\text{mm}$ の角棒に圧縮成形した。この角棒を $35^\circ\text{C} \times 3$ 時間 + $110^\circ\text{C} \times 1$ 時間乾燥後、 160°C で硬化したのち、旋盤で 5mm の丸棒に加工し、さらにM5の並目ネジを切り、最終的に第2図の様にスクリュを作製した。これを炭素粉末中に埋めて $0.5^\circ\text{C}/\text{分}$ で $450^\circ\text{C} \times 30$ 分焼成した。一方カーボン円板に、 $10\phi \times 10\text{mm}$ 深さの穴を多数作り、その穴内に窒化ボロンコーティングを行い、次いでその各穴に 140

3gずつの粉末状珪素と各1ヶの上記スクリュを入れ、第1実施例と同様に真空中で1450～1500℃で15分間珪素溶浸処理をした。処理後珪素の残存物はなく、スクリュは完全な形でひび割れも欠損もなく、寸法の変化も殆んどなかった。このセラミック化したスクリュは無電解ニッケルメッキを施し、さらに銀ローで薄く鍍ぐるみ、水圧ノズル用スクリュとした。

第3実施例

平均粒径1 μ mのグラファイト粉末100重量部、モールド成形用フェノール樹脂粉末65重量部および炭化ボロン粉末7重量部をステンレススチール製ボールミルで26時間メタノールを媒体として湿式で混合した。乾燥後その7gを乳鉢にとり2%ポリビニルアルコール約1.5ccを加え充分に混合した。550kg/cm²の圧力で圧縮成形し、40℃で半日、110℃で1時間乾燥後160℃で硬化した。これを炭素粉末中に埋めて0.5℃/分で450℃まで加熱焼成した。このものの体積密度は0.87g/cm³であった。重量で

4倍量の塊状珪素と共に、窒化ボロンコーティングしたカーボン坩堝に入れ蓋をして真空中1500℃で10分間処理した。処理後珪素残存物は殆んどなく、炭化珪素系セラミックス成形体は完全な形で、ひび割れも変形もなかった。密度は2.86g/cm³、ショア硬さはHs100であった。

窒化ボロンは炭化珪素系セラミックスの潤滑剤として摩擦係数を下げる作用があって、成分添加がコントロールし易いので、グラファイトの一部と置換えて添加される。その置換える量はグラファイト重量の30%以下、好ましくは10%以下がよい。30%を越えるとぬれ性が悪くなって珪素が溶浸しにくくなるとともに耐摩耗性も低下する。

本実施例による炭化珪素系セラミックスの顕微鏡組織の写真を図2参考図に示した。

第4実施例

平均粒径1 μ mのグラファイト粉末20gとモールド成形用フェノール樹脂粉末20gを第3実

施例と同様にステンレス製ボールミルで26時間メタノールを媒体として湿式で混合した。乾燥後その4gを乳鉢にとり、平均粒径1.2 μ mの炭化チタン粉末1gを加えて緊密に混合した。さらに2%ポリビニルアルコール約1ccを加え充分に混合、700kg/cm²の圧力で圧縮成形した。これを第3実施例と同様に40℃で半日、110℃で1時間乾燥後、硬化した。これを炭素粉末中に埋めて0.5℃/分で450℃まで加熱し、焼成した。焼成後、11gの珪素と共に、第2実施例と同様に1500℃で20分間処理した。処理後、炭化珪素セラミックス成形体はひび割れも変形もなかった。密度は3.1g/cm³、マイクロビッカース硬さはHv2600～3000であった。

炭化チタンは、それ自体硬いので炭化珪素系セラミックスの硬度を高め、耐摩耗性を向上させるとともに、焼成中の炭化珪素の結晶成長を抑制し強度を高めるので、グラファイトの一部と置換えて添加される。その置換える量はグラファイト重量の50%以下、好ましくは10～30%がよい。

50%を越えると珪素が溶浸しにくくなる。

〔効果〕

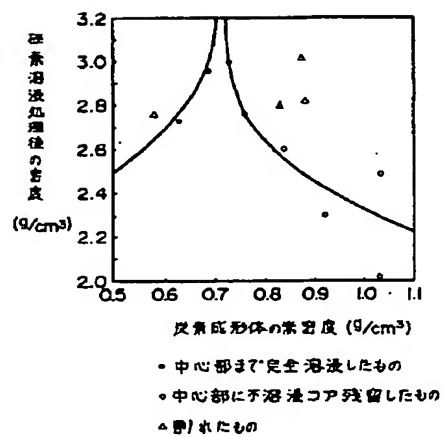
本発明の構成によれば、グラファイトとフェノール樹脂とからなる複合成形体を焼成して形成される多孔質の炭素成形体の体積密度を、0.6g/cm³～0.9g/cm³にすることにより、不活性雰囲気中で溶融珪素を溶浸させた時、炭化珪素の生成反応にともなって体積が膨張しても十分吸収できるだけの孔容積を有しているため、炭化珪素系セラミックスが内部で引張応力を生じることがほとんどなくなり、従って割れを生じず、また変形も生じない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による、多孔質の炭素成形体の体積密度と珪素溶浸処理後の炭化珪素系セラミックスの密度との関係を示す図であり、第2図は本発明により形成された炭化珪素系セラミックスからなる水圧ノズル用スクリュの断面図である。

代理人 橋 沼 辰 之

第 1 図



第 2 図

